

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-167714

(P2000-167714A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.⁷

B 23 H 3/08

識別記号

F I

テマコード(参考)

B 23 H 3/08

3 C 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-347598

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22) 出願日 平成10年12月7日 (1998.12.7)

(72) 発明者 森 勇蔵

大阪府交野市私市8丁目16番19号

(72) 発明者 石川 俊夫

奈良県奈良市西千代ヶ丘1丁目16番9号

(74) 代理人 100074561

弁理士 柳野 隆生

F ターム(参考) 3C059 AA02 AB01 EA02 EB08 ED01

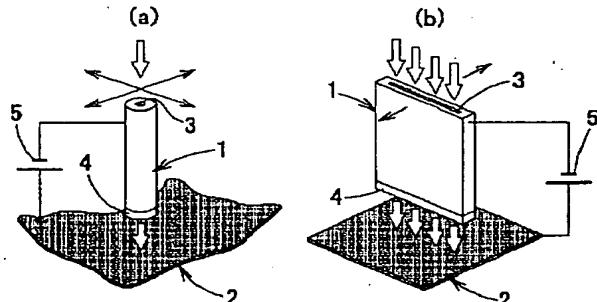
GC00

(54) 【発明の名称】 超純水中の水酸化物イオンによる加工方法

(57) 【要約】

【課題】 被加工物の加工面上での水酸化物イオン密度を更に増加させるとともに、水酸化物イオンと結合した被加工物の原子を速やかに加工面から除去することによって加工速度を上げ、超純水中の水酸化物イオンを用いて被加工物の加工面に不純物を残さない清浄な加工が行える、真に理想的且つ現実的な超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を提供する。

【解決手段】 超純水のみからなる加工槽内に被加工物2と高圧力ノズル1とを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面に對する高圧力ノズルの先端周囲に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料4又は触媒材料を設け、高圧力ノズルを陰極、被加工物を陽極として電圧を印加し、被加工物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被加工物表面に供給し、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって被加工物の除去加工若しくは酸化被膜形成加工をする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 超純水のみからなる加工槽内に被加工物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面に對面する高圧力ノズルの先端周囲に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、前記高圧力ノズルを陰極、被加工物を陽極として電圧を印加し、被加工物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被加工物表面に供給し、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって被加工物の除去加工若しくは酸化被膜形成加工をすることを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。

【請求項2】 前記高圧力ノズルの噴出口が円孔である請求項1記載の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。

【請求項3】 前記高圧力ノズルの噴出口がスリット孔である請求項1記載の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。

【請求項4】 前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被加工物から除去した加工反応物質を回収してなる請求項1～3何れかに記載の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超純水中の水酸化物イオンによる加工方法に係わり、更に詳しくは超純水のみを用いて、そのイオン積を増大させて水酸化物イオンによって被加工物を除去加工若しくは酸化被膜形成加工することができる加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、科学技術の発展のもとに新材料の開発が次々と進んでいるが、それらの新材料に対する有効な加工技術は未だ確立されておらず、常に新材料開発の後を追う立場となっている。

【0003】また、最近ではあらゆる機器の構成要素において微細化且つ高精度化が進み、サブミクロン領域での物作りが一般的となるにつれて、加工法自体が材料の特性に与える影響はますます大きくなっている。このような状況下では、従来の機械加工のように工具が被加工物を物理的に破壊しながら除去していく加工法では、加工によって被加工物に欠陥を多く生み出してしまうため、被加工物の特性は劣化する。従って、いかに材料の特性を損なうことなく加工を行うことができるかが問題となってくる。

【0004】この問題を解決する手段として先ず開発された特殊加工法に、化学研磨や電解加工、電解研磨がある。これらの加工法は従来の物理的な加工とは対照的に、化学的溶出反応を起こすことによって除去加工を行うものである。従って、塑性変形による加工変質層や転

位等の欠陥は発生せず、前述の材料の特性を損なわずに加工を行うといった問題は解消される。

【0005】そして、更に注目されているのが、原子間の化学的な相互作用を利用した加工法である。これは、微粒子や化学反応性の高いラジカル等を利用したものである。これらの加工法は、被加工物と原子オーダーでの化学反応により除去加工を行うため原子オーダーの加工制御が可能である。この加工法の例としては、本発明者が開発したEEM (Elastic Emission Machining) (特開平1-236939号公報) やプラズマCVM (Chemical Vaporization Machining) (特開平1-125829号公報等) がある。EEMは、微粒子と被加工物間の化学反応を利用したもので、材料の特性を損なうことなく原子オーダーの加工を実現している。また、プラズマCVMは、大気圧プラズマ中で生成したラジカルと被加工物とのラジカル反応を利用したもので、原子オーダーの加工を実現している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述の電解加工や電解研磨では、従来は被加工物と電解液 (NaCl, NaNO₃, HF, HCl, HNO₃, NaOH等の水溶液) との電気化学的相互作用によって加工が進行するとされている。また、電解液を使用する限り、その電解液で被加工物が汚染されることは避けられない。

【0007】そこで、本発明者は、中性及びアルカリ性の電解液では水酸化物イオン (OH⁻) が加工に作用していると考え、それならば微量ながら水酸化物イオンが存在している水によっても加工はできるとの仮定に至り、また実験的にも加工可能性を確認し、特開平10-58236号公報にて、微量の不可避不純物を除き超純水のみを用い、これにイオン積を増大させる水酸化物イオン增加処理を施し、この水酸化物イオンの濃度が増大した超純水中に浸漬した被加工物を、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって除去加工若しくは酸化被膜形成加工する加工方法を提案し、水酸化物イオン增加処理としてイオン交換機能又は触媒機能を有する固体表面での電気化学反応を利用することも提案している。これにより、超純水中の水酸化物イオンを利用して加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができる斬新な加工方法が創出されたのである。この加工方法の用途は、半導体製造分野をはじめ、非常に広いと予測される。

【0008】しかし、超純水中に含まれる水酸化物イオン濃度は、非常に希薄で、25°C, 1気圧において10⁻⁷ mol/l程度であることは周知の事実であり、イオン交換膜によって水酸化物イオン密度を増大させても高々10³～10⁴倍程度であって、これは1NのNaOHのイオン密度の1/10⁴～1/10³であり、実用的な加工を実現するには未だ加工速度は低すぎる。

【0009】そこで、本発明が前述の状況に鑑み、解決

しようとするところは、被加工物の加工面上での水酸化物イオン密度を更に増加させるとともに、水酸化物イオンと結合した被加工物の原子を速やかに加工面から除去することによって加工速度を上げ、超純水中の水酸化物イオンを用いて被加工物の加工面に不純物を残さない清浄な加工が行える、真に理想的且つ現実的な超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を提供する点にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題解決のために、超純水のみからなる加工槽内に被加工物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面に對面する高圧力ノズルの先端周囲に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、前記高圧力ノズルを陰極、被加工物を陽極として電圧を印加し、被加工物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被加工物表面に供給し、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって被加工物の除去加工若しくは酸化被膜形成加工をすることを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を確立した。

【0011】ここで、前記高圧力ノズルの噴出口が円孔であるとポイント加工ができ、被加工物表面を任意形状に加工することが可能であり、また噴出口がスリット孔であるとライン加工ができ、被加工物表面を広い面積にわたり平面形状又は波形形状若しくは円筒面形状に加工することが可能である。また、前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被加工物から除去した加工反応物質を回収してなると、除去した加工反応物質が被加工物表面に付着することを防止できるので好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態を添付図面に基づき詳細に説明する。図1は、本発明の加工原理を示し、図2～図4は本発明の加工方法を実施するための加工装置の要部を示し、図中符号1は高圧力ノズル、2は被加工物、3は噴出口、4はイオン交換材料、5は電源をそれぞれ示している。

【0013】水酸化物イオン(OH^-)は、電解加工で用いる NaOH 等の電解液中だけでなく、単に超純水中にも微量(25°Cにおいて 10^{-7} mol/l)ではあるが存在する。しかし、超純水中の水酸化物イオンは微量であるので、実用的な加工を可能にするには、何らかの方法で水酸化物イオン密度を増大させなければならない。本発明は、他の溶液を加えることなく、超純水中の水酸化物イオン密度を増大させて、極度に清浄化された環境での材料の加工を行うことにある。従って、本発明の加工では被加工物表面の汚染は生じない。

【0014】本発明の加工原理は、図1に示すように、超純水中に配した被加工物2を陽極とし、被加工物2と

対面して設けた陰極(高圧力ノズル1)との間にイオン交換材料4を配するとともに、被加工物2と陰極(高圧力ノズル1)とに電源5を接続した基本構造において、超純水中の水分子aをイオン交換材料4で水酸化物イオンbと水素イオンcに分解し、生成された水酸化物イオンを被加工物2と陰極(高圧力ノズル1)間の電界と、高圧力ノズル1から噴射された超純水の流れによって被加工物表面に供給して被加工物近傍の水酸化物イオンの密度を高め、被加工物原子dと水酸化物イオンbとの反応によって生成された反応物質eを超純水中に溶出し、この反応物質eを被加工物2の表面に沿った超純水の剪断流れによって被加工物2の表面から除去することで除去加工を行い、又は被加工物原子と水酸化物イオンとの酸化反応によって被加工物表面に清浄な酸化被膜を形成することで酸化被膜形成加工を行い、その集積によって目的とする形状を得るものである。

【0015】つまり、加工工具となる水酸化物イオンを、被加工物表面近くに設置されたイオン交換機能又は触媒機能を有する固体表面での化学反応によって生成するので、このような水酸化物イオンを発生する固体材料表面近傍の被加工物表面が優先的に加工され、この加工進行部を移動させれば被加工物2の表面を所望の表面形状に加工できるのである。また、水酸化物イオンを発生させるイオン交換材料の形状を被加工物表面に転写する、いわゆる転写加工も可能である。また、水酸化物イオンを発生させるインオ交換材料の形状が線状である場合には、板状材料の切断加工が可能である。そして、水酸化物イオンの供給量等の加工パラメーターを調節することによって、材料表面で誘起される反応が酸化反応であるか、除去加工反応であるかを選択することが可能である。

【0016】図1は、本発明の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を実現するための加工装置を簡略して示したものであり、具体的には、図2に示すように、導電体で作製した高圧力ノズル1を被加工物2の表面に直角又は傾斜させて配置し、高圧力ノズル1の噴出口3から超純水を被加工物2の表面へ噴射する構造であり、更に高圧力ノズル1の先端にはイオン交換材料4を取り付け、そして前記高圧力ノズル1を陰極として電源5に接続するとともに、被加工物2が導電体である場合には該被加工物2を陽極として電源5に直接接続する。また、被加工物2が絶縁体である場合には該被加工物2の背面に配した陽極に電源5を接続し、また被加工物2が半導体である場合には該被加工物2を陽極として電源5に直接接続するか又は該被加工物2の背面に配した陽極に電源5を接続する。尚、前記高圧力ノズル1が絶縁体である場合には、該高圧力ノズル1の先端に陰極板を固定した上に前記イオン交換材料4を取付けるものとする。

【0017】前記高圧力ノズル1から噴射した超純水は、被加工物2の表面に到達した後、該表面に沿った高

速剪断流となって流れる。前記イオン交換材料4で生成された水酸化物イオンは、前記高圧力ノズル1と被加工物2との間の電界と、高圧力ノズル1から噴射された超純水の流れによって被加工物2の表面に供給される。その結果、該被加工物2の表面近傍で水酸化物イオンの密度が高まり、被加工物原子と反応して加工反応物質を生成し、超純水中に溶出又は被加工物2の表面に付着した加工反応物質は、超純水の高速剪断流によって表面から除去されて加工が進行する。また、水酸化物イオンによって被加工物原子が酸化反応して酸化物を成形する場合には、被加工物2の表面に酸化被膜を形成する酸化被膜形成加工となる。

【0018】図3(a)は、前記高圧力ノズル1が円筒状であり、前記噴出口3が円孔であるものであり、この場合は加工面上の微小領域にポイント状加工痕が形成され、その加工痕を連続させて被加工物2の表面を精密に自由曲面加工又は穴あけ加工することが可能である。また、図3(b)は、前記高圧力ノズル1の前記噴出口3がスリット孔であるものであり、この場合は加工面上にライン状加工痕が形成され、被加工物2の表面を平坦に鏡面加工又は切断加工することが可能である。

【0019】また、図4は、高圧力ノズル1の噴出口3から噴射し、被加工物原子と水酸化物イオンとが反応して生成した加工反応物質を含む超純水を、直ちに効率良く回収する回収手段を設けたものである。図4(a)は、回収手段として、垂直入射タイプの高圧力ノズル1の先端部周囲に一定の間隔を置いて環状の回収板6を配置し、高圧力ノズル1と回収板6の間に加工反応物質を含む超純水が流れるようとしたものである。また、図4(b)は、回収手段として、斜め入射タイプの高圧力ノズル1の超純水の下流側に一定の間隔を置いて部分的に回収板6を配置したものである。ここで、図4(b)の斜め入射タイプでは、高圧力ノズル1を被加工物2に対して直角に配し、該高圧力ノズル1の内部の噴出口3を傾斜させたものを例示したが、高圧力ノズル1そのものを傾斜させても良い。

【0020】また、前記イオン交換材料4は、超純水中に配設したイオン交換機能を有する固体表面での電気化学反応を利用して、水分子を水酸化物イオンと水素イオンとに分解するものであり、イオン交換樹脂膜又は透水性の仕切膜間にイオン交換樹脂粒若しくは固体電解質を充填したものなどを利用できる。そして、イオン交換材料4の両側に陽極と陰極を配設して、固体表面で生成した水酸化物イオンを陽極側に、水素イオンを陰極側に引き寄せて分離し、陽極として用いた被加工物又は陽極の近傍に配設した被加工物を水酸化物イオンによって加工するのである。また、触媒材料は、触媒機能を有する固体表面で水分子を励起若しくは活性化し、陽極と陰極間に印加した電圧によって水分子を電離若しくは解離させて水酸化物イオンを生成するものである。

【0021】ここで、本発明の加工原理は、超純水中の水酸化物イオンによって被加工物を加工するのであるが、加工が化学的溶出反応による除去加工であるか、あるいは酸化反応による酸化被膜形成加工であるかは、水酸化物イオンの供給量などの加工パラメーターを調節することによって選択することが可能である。後述のように、被加工物2の材料によっても異なるが、加工が化学的溶出反応による除去加工であるか、あるいは酸化反応による酸化被膜形成加工であるかは、イオン交換材料4を用いて水酸化物イオンを生成する場合には、高圧力ノズル1と被加工物2間に流す電流密度によって制御可能である。

【0022】次に、本発明は、高圧力ノズル1から超純水を被加工物2の加工面に噴射し、水酸化物イオンを被加工物2の表面に供給するとともに、加工面に沿った剪断流を作り、被加工物2の表面での反応によって生成した加工反応物質を直ちに表面から除去し、常に新しい被加工物2の表面が露出するようにして加工速度を高めている。そこで、高圧力ノズルから噴射した超純水の流れが、ノズル直下近傍でどのようになるかを流体解析モデルを用いて数値計算した。

【0023】解析モデルはノズルを被加工物表面に対して直角な軸対称とし、非圧縮性流体近似の基でナビエ・ストークスの運動方程式を差分法によって数値的に解いた。計算は、ノズルの穴径を0.1mmφ、外径を2mmとし、ノズル先端と被加工物表面間のギャップを1mm及び2mmの場合について行った。また、ノズルへの流体の供給圧力は1000気圧とした。それぞれのギャップにおいて圧力分布、ノズル穴方向(Z軸方向)及び半径方向(R方向)の流れ分布を出した。図5にギャップが1mmの場合、図6にギャップが2mmの場合の結果を示している。

【0024】この計算結果より、解析領域における流体の粘性による圧力損失は約50気圧程度であることが分かる。流入部では、約950気圧の動圧に相当するノズル穴方向の流れ(約450m/sec)が発生しており(図5(a)参照)、この流れは被加工物の表面近傍(被加工物表面から約75μm)までほぼ直進した後、減速する。その際、被加工物の表面近傍で動圧が静圧に変換され、約950気圧の静圧が発生した後(図5(b)参照)、半径方向の流れとして動圧に再変換される(図5(c)参照)。半径方向の流れは、被加工物表面に沿って極めて薄く層状に発生しており(被加工物表面から約25μmの範囲)、被加工物表面上の剪断流れを非常に効果的に発生できることが分かった。また、ギャップ1mmの場合と2mmの場合では、ほぼ同等の流れが発生しており、このことはギャップ制御が極めて容易であることを示している。本条件では、ギャップ1mmと2mmの場合とも、被加工物表面上の最大速度勾配は、100m/sec・μm程度が得られている。

【0025】次に、前記高圧力ノズル1へ高圧力の超純水を供給するシステムを図7に基づいて簡単に説明する。圧力発生用のポンプ10には、プランジャーポンプを使用する。また、加工用の超純水を直接ポンプで加圧すると、ポンプ内の摺動部で発生するパーティクル等の汚染が問題となるため、PTFE又はSUS製のダイヤフラム又はプローズを介して加工用超純水を加圧するシステムを採用している。超純水の加圧部11, 12は2連となっており、一台のプランジャーポンプ10により市水を所定圧力に加圧し、それをレギュレータ13で2流路に分岐し、それぞれバルブ14, 15を介して前記加圧部11, 12に接続している。一方、加工用超純水は、超純水供給装置16から各加圧部11, 12にそれぞれバルブ17, 18を介して接続している。そして、前記各加圧部11, 12は、内部をPTFE又はSUS製の隔膜19, 20で市水と超純水が分離されており、該隔膜19, 20を通じて市水の圧力で超純水を加圧し、各加圧部11, 12で加圧された超純水はバルブ21, 22を介して合流して前記高圧力ノズル1に供給される。また、前記バルブ14と加圧部11との間には排水用バルブ23が、前記バルブ15と加圧部12との間には排水用バルブ24が設けられている。これら全バルブは、電磁バルブを採用しコンピュータで開閉制御できるようになっている。

【0026】そして、この高圧力の超純水供給システムの運転は以下のようになっている。先ず、前記超純水供給装置16では、大気圧とほぼ同じ圧力の超純水が製造される。この超純水を連続的に加圧することは困難であるので、前述のシステムでは二つの加圧部11, 12で交互に超純水を大気圧から所定の圧力まで加圧し、高圧力ノズル1に連続的に高圧力の超純水を供給するようになっている。つまり、一方の加圧部11の系統では、バルブ14, 21を開き、バルブ17, 23を閉じて加圧した市水を加圧部11内に供給し、該加圧部11内で隔膜19を介して加圧された超純水が高圧力ノズル1へ供給され、他方の加圧部12の系統では、バルブ15, 22を閉じ、バルブ18, 24を開き、加圧部12から市水を排水しながら超純水供給装置16から加圧部12内へ超純水を供給する。ここで、バルブ24を開いて加圧部12内を大気圧に戻した後に、バルブ18を開き、超純水供給装置16が圧力破壊しないようにしている。次に、バルブ18, 24を閉じ、バルブ15を開いて加圧部12内に加圧した市水を供給し、超純水を加圧して供給圧力に達すると、バルブ22を開き、バルブ21, 14を閉じ、バルブ23を開いて加圧部11内の市水を排水して加圧部11内が大気圧になった後、バルブ17を開いて市水を排水しながら超純水供給装置16から超純水を加圧部11内に供給するのである。以後は、この繰り返しであり、各バルブの開閉タイミングはコンピュータ制御され、連続的に高圧力の超純水が高圧力ノズル1

に供給されるのである。

【0027】次に、本発明の高速剪断流による加工方法を採用した加工装置の全体具体例を図8に示している。この加工装置100は、上部に超純水を満たした加工槽101を有し、下部にX-Y-θ駆動系を内蔵した駆動機構部102を有し、加工槽101と駆動機構部102とは非磁性体の隔壁103で区画され、駆動系の摺動部から発生するパーティクル等によって加工槽101内が汚染されないようになっている。前記加工槽101内には、上部にZ軸駆動系104に接続された高圧力ノズル1を設け、下部に超純水静圧支持によって水平移動且つ回転可能に設けた試料台105を設け、それに被加工物2を固定し、前記高圧力ノズル1に対向させている。前記駆動機構部102には、X軸駆動系106とY軸駆動系107によって水平移動可能に設けたXYテーブル108を有し、該XYテーブル108にθ軸駆動系109を設けている。そして、前記試料台105の下面に固定した永久磁石110とθ軸駆動系109に固定した永久磁石111とを前記隔壁103を介して対面させて磁気的に結合し、X-Y-θ駆動系による変位を永久磁石111、永久磁石110を介して試料台105に伝達している。このように、各駆動系によって高圧力ノズル1と被加工物2とはX-Y-Z-θ軸方向に相対的に変位可能となり、高圧力ノズル1によって被加工物2を所定の形状に加工ができるようになっている。

【0028】そして、本加工装置100では、高圧力ノズル1から噴射される超純水と、試料台105の超純水静圧支持部から加工槽101内に流入する超純水と同量の超純水を加工槽101から液相分離して抜き取るシステムが備えられ、抜き取られた超純水は精製装置により、不純物濃度を極限まで低減させた後、再度静圧支持部に送られる。本システムにより、加工槽101内の構造物から溶出する極微量の金属イオン等の除去までが可能になっている。

【0029】最後に、各種の材料を実際に加工した実験結果を図9～図14に示している。先ず、図9のグラフにはイオン交換材料4を使用した場合の電界強度と電解電流密度との関係を、イオン交換材料4を使用しない超純水のみの場合と比較した結果を示している。このグラフから、無処理の超純水中の水酸化物イオンの密度(25°Cにおいて 10^{-7} mol/l)に対して、イオン交換材料4を用いることによって水酸化物イオンの密度が約 $10^3 \sim 10^4$ 倍に増加することが分かった。従って、イオン交換材料4を用いることによって加工速度が飛躍的に速くなることを意味している。そして、高圧力ノズル1から超純水を被加工物2に向けて噴射することによって、水酸化物イオンの被加工物表面への輸送作用と、加工反応物質を被加工物2の表面から除去し、常に新しい被加工物表面を露出させる露出作用が加わり、更に加工速度が速くなるのである。

【0030】図10は、被加工物2として銅(Cu)と鉄(Fe)を選び、高圧力ノズル1と被加工物2間に流す電流密度を変化させた場合の加工速度の変化を示している。Cuは、電流密度を増加させると加工速度が急速に速くなり、電流密度が0から除去加工が始まる傾向を示している。一方、Feは、電流密度を増加させた場合、0から $2\text{A}/\text{cm}^2$ 付近までは酸化被膜形成加工であるが、それ以上に電流密度を増加させるは除去加工になり、電流密度の増加とともに加工速度がゆっくりではあるが速くなる傾向を示している。このように材料によって加工特性が大きく異なることが分かったので、除去加工か酸化被膜形成加工かを制御して加工を行うための制御条件を見出すために、各種の材料の加工特性を調べた。その結果を以下に示す。

【0031】図11は、Cuと同じ傾向を示す錫(Sn)とモリブデン(Mo)の加工特性を示し、図11(a)は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、図11(b)は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。Cu、Sn、Moとも、電流密度を増加させると除去加工の加工速度が増加する。

【0032】また、図12は、Feと同じ傾向を示す亜鉛(Zn)とコバルト(Co)とニッケル(Ni)の加工特性を示し、図11(a)は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、図11(b)は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。この場合、電流密度が低い領域では、Zn、Co、NiともFeと同様に酸化被膜形成加工であるが、ある一定の電流密度を越えると除去加工に移行する。図12のグラフは、前述の各種材料について除去加工の領域のみの加工速度を示したものであり、除去加工の領域にでは電流密度の増加に伴って加工速度が徐々に速くなる傾向を示している。

【0033】また、図13は、シリコン(Si)単結晶の加工特性を示したものである。図13(a)は、加工時間を30分に固定した電流密度に対する酸化膜厚のグラフであり、加工速度が負の酸化被膜形成加工の領域に対応するものである。図13(b)は、電流密度を $0.65\text{mA}/\text{cm}^2$ に固定した加工時間に対する酸化膜厚のグラフである。図13(c)は、電流密度が $0.30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.65\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.05\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合について加工時間に対する溶存酸素量のグラフである。これらのグラフから、Siは、電流密度の増加とともに酸化膜厚が厚く形成されるが、この酸化膜厚には電流密度の増加に対してピークがあることが分かり、その後の電流密度の増加につれて酸化膜厚が薄くなる傾向を示している。また、加工時間を長くしても酸化膜厚の変化は少ないと分かった。従って、電流密度を更に増加させれば、Si単結晶の場合にも酸化被膜形成加工から除去加工に移行することが確かな確率で推測される。また、Si単結晶と同様な加工特性の傾向を示す材料には、アルミニウム(A1)やチタン(Ti)がある

10 ことも確認している。

【0034】以上の各種の材料の加工特性をまとめたものが図14のグラフである。このグラフでは、実験した電流密度の範囲を確認済み加工特性として示し、それ以上の電流密度の範囲を予想加工特性として示している。このグラフから分かるように、材料の種類によってCu型とFe型とSi型とに大別され、Cu型の加工特性は、電流密度が0から除去加工が始まり、Fe型とSi型の加工特性は電流密度が低い範囲では酸化被膜形成加工であるが、ある電流密度の閾値を越えると除去加工に移行し、その閾値はFe型よりもSi型の方がかなり大きい値である。

【0035】これらの実験により、電流密度を変化させることによって除去加工及び酸化被膜形成加工における加工速度を制御できるとともに、除去加工か酸化被膜形成加工かの選択も制御できることが分かり、本発明の有効性が確認された。

【0036】

【発明の効果】以上にしてなる本発明の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法によれば、イオン交換材料によって水酸化物イオンを生成し、それを電界と高圧力ノズルから噴射される超純水の流れによって被加工物表面に効率良く供給することにより、被加工物表面近傍での水酸化物イオンの密度が高くなり、また水酸化物イオンと被加工物原子との反応によって生成した加工反応物質を超純水の高速剪断流によって該表面から直ちに除去し、常に新しい加工表面を露出させてるので、加工速度が飛躍的に速くなる。また、高圧力ノズルによって必要な領域のみに所定の流れを発生できるため、加工装置の小型化が可能であり、十分に大きなギャップでの加工が可能であるので、流れを安定させるためのギャップ制御が極めて容易である。しかも、水酸化物イオンと被加工物原子の電気化学的作用による加工であるため、被加工物の特性を損なうことがなく、また電解加工等で使用する水溶液と違い超純水中には水素イオン、水酸化物イオン及び水分子のみが存在し、金属イオン等の不純物は存在しないので、外部からの不純物の遮断が完全であれば、完全に清浄な雰囲気中での加工が可能であり、更に超純水のみを使用するため加工コストの大幅な低減も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の加工原理を説明するための概念図である。

【図2】本発明の加工装置の概念図である。

【図3】同じく加工装置の概念を示し、(a)は円孔の噴出口を有する高圧力ノズルを用いた加工装置の斜視図、(b)はスリット孔の噴出口を有する高圧力ノズルを用いた加工装置の斜視図をそれぞれ示している。

【図4】加工反応物質を回収する機能を備えたノズル構造を示した簡略断面図であり、(a)は垂直入射タイプの

高圧力ノズルの周囲に回収板を配した構造、(b) は斜め入射タイプの高圧力ノズルの下流側に回収板を配した構造をそれぞれ示している。

【図5】高圧ノズルから被加工物表面に1mmのギャップで直角に超純水を噴出した場合の圧力と速度成分のシミュレーション結果を示し、(a) はZ方向速度成分、(b) は圧力分布、(c) はR方向速度成分をそれぞれ示している。

【図6】高圧ノズルから被加工物表面に2mmのギャップで直角に超純水を噴出した場合の圧力と速度成分のシミュレーション結果を示し、(a) はZ方向速度成分、(b) は圧力分布、(c) はR方向速度成分をそれぞれ示している。

【図7】高圧力の超純水供給システムの簡略配管図である。

【図8】本発明の方法を採用した加工装置を一部破断して示した簡略斜視図である。

【図9】イオン交換材料を使用した場合の電界強度と電解電流密度との関係を、イオン交換材料を使用しない超純水のみの場合と比較した結果を示すグラフである。

【図10】銅と鉄について高圧力ノズルと被加工物間に流す電流密度を変化させた場合の加工速度の変化を示したグラフである。

【図11】銅、錫、モリブデンの加工特性を示し、(a) は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、(b) は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。

【図12】鉄、亜鉛、コバルト、ニッケルの加工特性を示し、(a) は電流密度に対する加工速度のグラフ、(b) は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。

【図13】シリコン単結晶の加工特性を示し、(a) は加工時間を30分に固定した電流密度に対する酸化膜厚のグラフ、(b) は電流密度を0.65mA/cm²に固定した加工時間に対する酸化膜厚のグラフ、(c) は電流密度が0.30mA/cm²、0.65mA/cm²、*

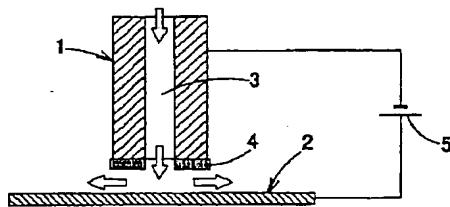
* 1. 0.5mA/cm²の場合について加工時間に対する溶存酸素量のグラフである。

【図14】各種材料の加工特性のまとめを示すグラフである。

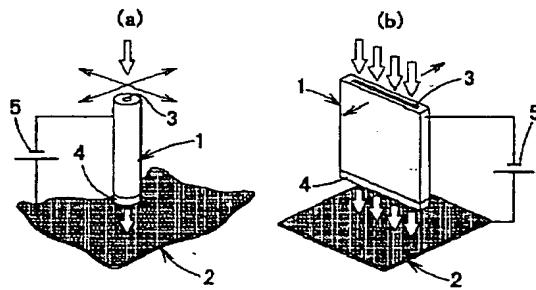
【符号の説明】

- a 水分子
- b 水酸化物イオン
- c 水素イオン
- d 被加工物原子
- e 加工反応物質
- 1 高圧力ノズル
- 2 被加工物
- 3 噴出口
- 4 イオン交換材料
- 5 電源
- 6 回収板
- 10 ポンプ
- 11, 12 加圧部
- 13 レギュレータ
- 14, 15, 17, 18, 21, 22, 23, 24 バルブ
- 16 超純水供給装置
- 19, 20 隔膜
- 100 加工装置
- 101 加工槽
- 102 駆動機構部
- 103 隔壁
- 104 Z軸駆動系
- 105 試料台
- 106 X軸駆動系
- 107 Y軸駆動系
- 108 XYテーブル
- 109 θ軸駆動系
- 110, 111 永久磁石

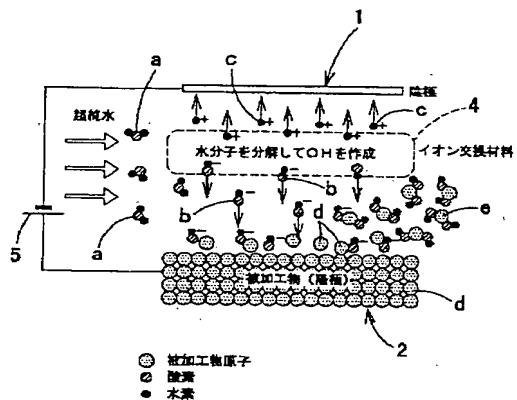
【図2】



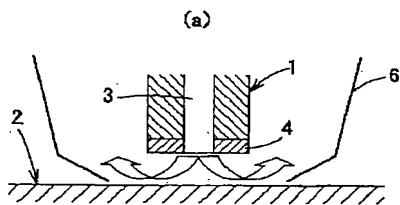
【図3】



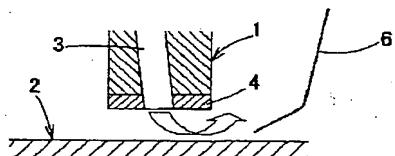
【図1】



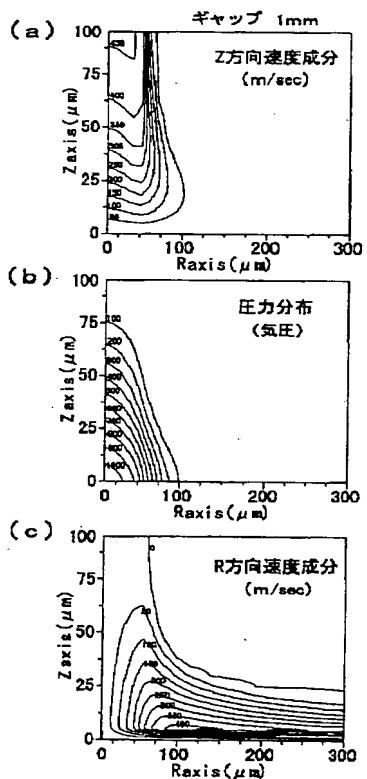
【図4】



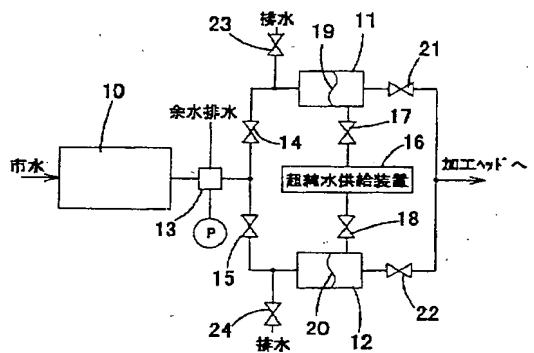
(b)



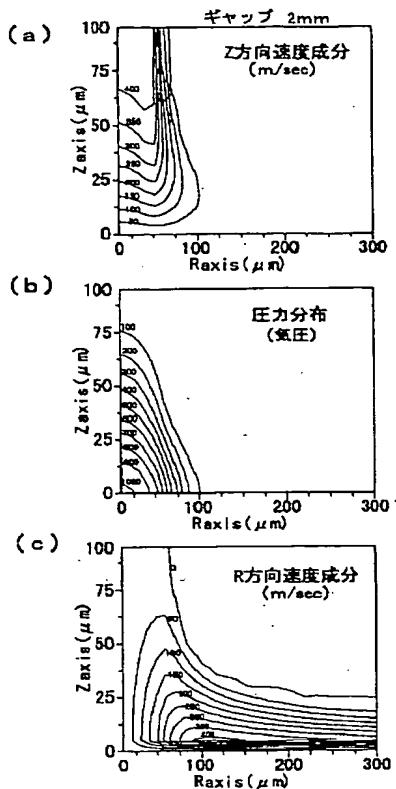
【図5】



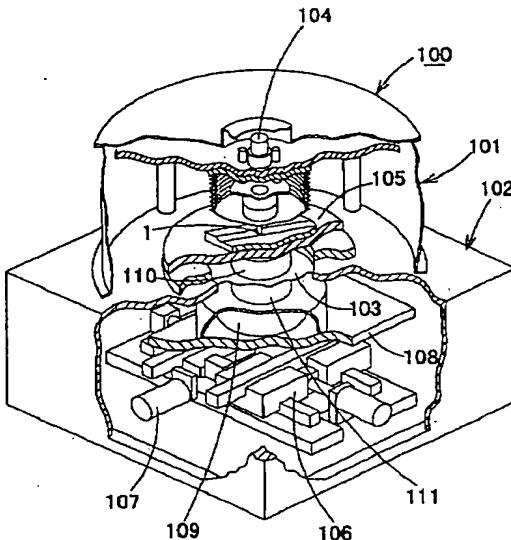
【図7】



【図6】

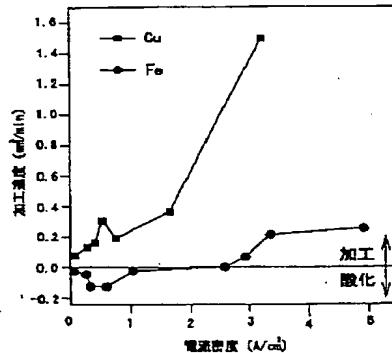


【図8】



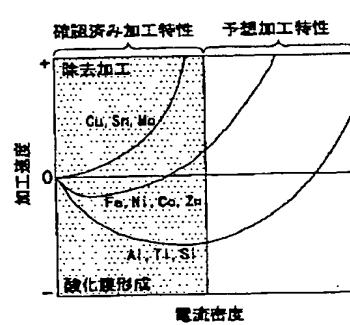
【図10】

Cu, Feの電流密度と加工速度の関係

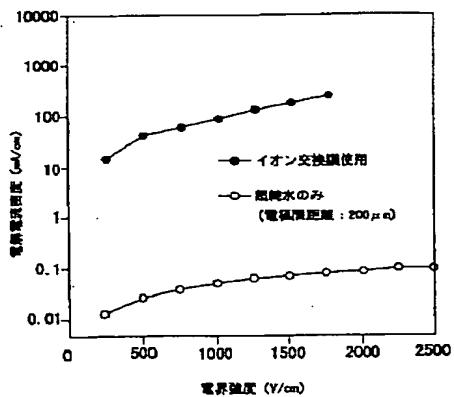


【図14】

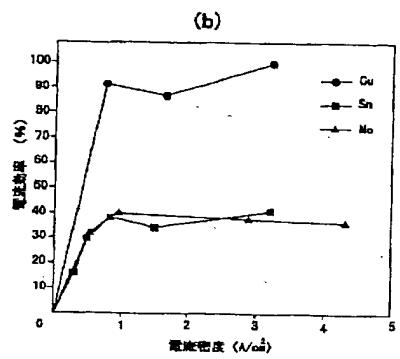
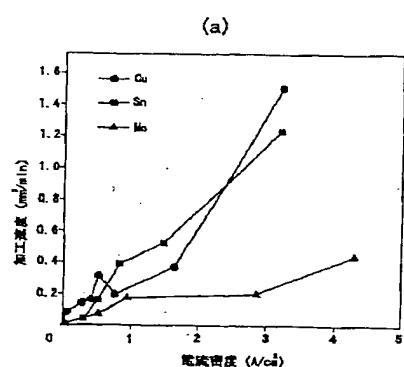
加工実験より得られた加工特性



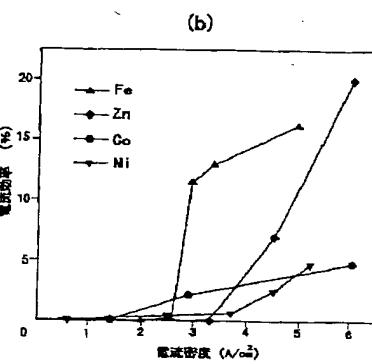
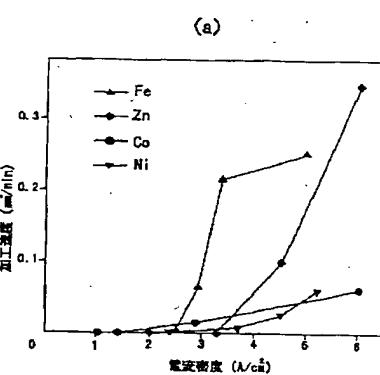
【図9】



【図11】



【図12】



【図13】

